

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 740 385**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 12964**

(51) Int Cl⁶ : B 32 B 27/08, 27/12, 27/32, B 29 D 9/00, B 44 C 3/02,
1/16

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 27.10.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : INDEC SOCIETE ANONYME — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.04.97 Bulletin 97/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : VUACHET MICHEL et VUACHET
CELINE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : BEAU DE LOMENIE.

(54) STRATIFIÉ, NOTAMMENT DE DÉCORATION D'UN SUBSTRAT, ET ARTICLE OBTENU À PARTIR D'UN
SUBSTRAT INCLUANT LEDIT STRATIFIÉ, LEURS PROCÉDÉS DE FABRICATION ET PROCÉDE DE
DÉCORATION EN FAISANT APPLICATION.

(57) La présente invention est relative au domaine des
stratifiés thermoplastiques utilisables, notamment, à des
fins ornementales (transfert d'encre sublimables) et/ou de
renforcement et/ou de protection d'articles divers. Le but
de l'invention est la fourniture d'un stratifié, notamment de
décoration, présentant une couche de contraste et une
couche transparente, cette dernière se devant d'être déco-
rable et épaisse de manière à protéger l'éventuelle déco-
ration, sans en altérer la qualité. La solution proposée a pour
objet un stratifié comprenant trois couches, respectivement
externe C₁, intermédiaire C₂ et interne C₃, C₁ comportant au
moins un (co)polymère, étant sensiblement transparente et
possédant une épaisseur supérieure ou égale à 300 µm, C₂
comportant une ou plusieurs (co)polyoléfines modifiées ou
non, et C₃ comprenant au moins un matériau fibreux non
tissé. La présente invention concerne également la fabri-
cation du susdit stratifié, la fabrication d'articles incorporant
ce stratifié, ainsi que la décoration des stratifiés et des arti-
cles considérés.

Application: décoration et/ou renfort et/ou protection de
pièces d'automobile, d'électroménager, d'articles de sport
tels que les skis.

FR 2 740 385 - A1



Le domaine de la présente invention est celui des structures multicouches, communément appelées stratifiés, comprenant dans chaque couche un ou plusieurs films ou feuilles de polymères thermoplastiques. Les stratifiés sont, en réalité, des éléments de construction inclus ou fixés à la surface d'articles divers, dans lesquels ils peuvent assurer
5 les fonctions de renfort mécanique, de protection contre les chocs et les rayures ou bien encore de décoration.

La présente invention vise donc particulièrement ces structures multicouches ou stratifiés, de même que leurs procédés de fabrication.

En outre, la présente invention concerne les articles finis revêtus et/ou
10 incorporant lesdits stratifiés à des fins ornementales et/ou de renforcement et/ou de protection.

Sans que cela ne soit limitatif, la présente invention a plus particulièrement trait à la décoration de substrats de toutes natures, à l'aide des stratifiés thermoplastiques susvisés. La technique la plus préférablement mise en oeuvre, dans ce cadre là, est celle
15 de transfert d'encres sublimables au sein des stratifiés thermoplastiques considérés, sans exclure pour autant les techniques conventionnelles de sérigraphie ou autres.

Les stratifiés thermoplastiques ont donc vocation d'être associés à de multiples substrats, ce qui suppose, in fine, des débouchés dans de nombreux secteurs techniques où l'on cherche à protéger, à renforcer et décorer des articles. On citera, tout
20 particulièrement : l'automobile ; l'électroménager ; les équipements sanitaires ; l'électrotechnique ; l'ameublement ; les articles de sport (du type palmes, planches à voile, coques de bateaux, skis nautiques, planches à roulettes, skis alpins ou nordiques, monoskis, surfs ...) ; ou la chaussure (coque plastique) entre autres.

Les stratifiés thermoplastiques de décoration et/ou de protection et/ou de
25 renfort sont classiquement incorporés et/ou fixés au substrat par tout moyen connu et approprié, du type extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage, thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur) moulage. Ils doivent donc être réalisés à partir de matériaux adaptés à ces opérations d'incorporation et/ou de fixation.

30 En outre, pour assumer les fonctions de renfort et/ou de protection, il convient que la structure et la nature des matériaux constitutifs des stratifiés soient telles que ces derniers résistent :

- aux agressions chimiques (attaques de solvants - tel que l'acétone - ou d'acides),
- aux agressions lumineuses et thermiques (effets de jaunissement, vieillissement et
35 détériorations mécaniques induits par les U. V.),
- aux sollicitations mécaniques, telles que les chocs et les rayures,
- ou bien encore aux contraintes thermiques (basses et hautes températures).

De telles spécifications physico-chimiques sont également attendues pour ce qui concerne une autre destination envisageable de ces stratifiés, à savoir, la décoration. Cette destination impose elle-même d'autres contraintes, parmi lesquelles on peut citer l'aptitude à se prêter aux techniques traditionnelles d'impression, dont notamment la sérigraphie et le transfert d'encres sublimables (sublimation). Il importe, par ailleurs, que les décors ou ornements, susceptibles d'être supportés par lesdits stratifiés, soient stables sur le plan chimique et thermique et résistent aux contraintes mécaniques (chocs, rayures). De plus, les matériaux des stratifiés ne doivent pas absorber l'humidité, toujours dans le souci de préserver les décors éventuellement présents. De surcroît, ces matériaux stratifiés doivent être facilement formables, soudables et collables à chaud, en vue de leur incorporation et/ou de leur fixation aux substrats.

Dès lors qu'ils sont employés en qualité de supports de décoration, les stratifiés doivent répondre à des spécifications particulières à cette application.

Dans ce domaine de la décoration de stratifiés ou d'articles finis, on connaît plusieurs techniques d'impression.

La sérigraphie fait partie des techniques d'impression qui ont été beaucoup utilisées dans le passé, pour réaliser des décorations sur différents articles. Cette technique présente un certain nombre d'inconvénients qui sont :

- les nombreuses manipulations nécessaires,
- la sophistication exigée pour les équipements mis en oeuvre,
- le coût de revient et les limitations imposées quant au choix des couleurs et des nuances,
- et la mise en oeuvre de solvants néfastes pour l'environnement.

Toutes ces tares ont pour conséquence que la sérigraphie commence largement à être supplantée par les méthodes plus modernes d'impression par transfert d'encres sublimables (sublimation : cf. FR-A-2 387 793).

Alors que dans la sérigraphie il est nécessaire d'employer du vernis protecteur pour préserver les motifs de décoration imprimés en surface, la sublimation, qui sous-tend la pénétration des encres au sein du matériau support, procure implicitement une protection améliorée du décor par rapport aux rayures, aux chocs, aux arrachements ou autres.

La sublimation n'est pas contraignante quant à l'utilisation de la plus large palette de couleurs, pour autant que les pigments correspondants soient sublimables.

En pratique et s'agissant des stratifiés, la décoration est imprimée par sublimation dans un matériau ou dans une feuille de matériau thermoplastique transparent. Les encres sublimables pénètrent dans le matériau thermoplastique récepteur. Cette feuille peut être observée par contraste avec un fond opaque, constitué par une couche en arrière-plan. La solidarisation de ces deux couches avec un substrat quelconque est, généralement, assurée par une troisième couche formée par au moins un film d'adhésion. Cette dernière

est obtenue par les méthodes conventionnelles de plaxage à chaud, de thermosoudage, de pressage à chaud, de thermodhésion, de thermosoudage ou d'injection de matériau thermoplastique en fusion sur la couche d'adhésion (surmoulage).

L'adhésion sur le substrat mise à part, l'une des autres vertus souhaitées pour le stratifié, qu'il soit de décoration, de renfort ou de protection, est sa thermoformabilité, de façon à pouvoir se prêter aux techniques de thermoformage, tout à fait banales dans le domaine de la fabrication de pièces en matériaux thermoplastiques.

L'art antérieur comprend différentes propositions techniques, qui visent, vainement, à offrir un stratifié thermoplastique de protection et/ou de renfort et/ou de décoration, de différents substrats, comme par exemple des skis.

C'est ainsi que la demande de brevet FR 2 596 286 divulgue un ski à décoration protégée, dont la face supérieure comporte un élément de protection formé par un stratifié bicouche de décoration, dans lequel la couche supérieure transparente est en polyamide 11 et est solidarisée, par sa face inférieure, à une couche réalisée en polyamidepolyéther séquencé (PEBA). Il est également prévu, conformément à l'invention décrite dans cette demande de brevet, une éventuelle couche supplémentaire inférieure C₃, formée par un matériau tissé ou non et visant à améliorer l'adhésion du stratifié sur le substrat, à savoir le ski. Nonobstant cette disposition, un tel stratifié possède des propriétés d'adhésion sur substrat relativement médiocres et, pour le moins, non satisfaisantes d'un point de vue industriel. De plus, cette structure multicouches est sujette à un phénomène rédhibitoire de fluage à chaud d'une ou plusieurs de ses couches constitutives. Cela provoque l'apparition de bourrelets latéraux dont l'élimination coûte du temps, des moyens et de l'énergie, donc de l'argent, pour, in fine, aboutir à une qualité passable.

Par ailleurs, dans le souci de disposer d'une épaisseur de protection maximale pour le motif de décoration obtenu par sublimation, les inventeurs du ski décoré objet de cette demande de brevet ont imaginé réaliser des stratifiés dans lesquels la sublimation est effectuée sur la face interne d'une couche supérieure transparente. Après sublimation, ladite face interne est fixée à une couche inférieure formant un fond opaque blanc de contraste. Cette variante est purement conceptuelle et académique et, de ce fait, n'a jamais été mise en pratique. Car si tel avait été le cas, les Inventeurs se seraient rendus compte que, sur de fortes épaisseurs, le PA 11 n'est plus transparent, mais laiteux et qu'en outre la fixation d'une couche opaque de contraste sous la couche transparente sublimée est une opération extrêmement délicate, dont on doute qu'elle ait pu être effectivement réalisée, sachant déjà que la demande de brevet en question n'apporte pas de solution satisfaisante à l'adhésion du stratifié sur le substrat.

De plus, ce stratifié pose des problèmes de collage aléatoire des différentes couches.

Enfin, le coût de revient de ces stratifiés est relativement élevé.

La demande de brevet FR 2 620 974, qui concerne elle aussi une technique de sublimation sur la face interne d'un stratifié de décoration thermoplastique, n'amène pas non plus de solution satisfaisante. Selon cette demande, la sublimation est effectuée sur la face interne de la couche inférieure de contraste, les encres sublimées étant sensées traverser cette dernière pour se fixer finalement dans la couche transparente. Les résultats pratiques obtenus ne sont pas convaincants. La qualité du décor est moyenne et les problèmes de l'aspect laiteux de la couche transparente en polyamide et de collage du stratifié sur le substrat ne sont pas résolus.

La demande de brevet FR 92-13 040 a pour objet un stratifié pour le renforcement, la protection et la décoration d'un substrat comprenant :

- au moins une couche d'un alliage polyamide/polyoléfine contenant au moins un agent de compatibilisation,
- et au moins une couche d'un liant de co-extrusion, la couche de liant de co-extrusion étant au contact dudit substrat.

En pratique, l'alliage est composé de PA 6 et de polypropylène additionné d'un compatibilisant formé par du polypropylène greffé acide maléique, tandis que le liant est, de préférence, constitué par un polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique. Sur de fortes épaisseurs, supérieures à 300 µm, l'alliage décrit dans cette demande présente les mêmes inconvénients que le PA 11, quant à la transparence.

Par ailleurs, il se sont avérés non satisfaisants en ce qui concerne leur aptitude au collage sur les substrats. En effet, le liant ou film de collage (PEBD greffé anhydride maléique) de la couche externe d'alliage à l'inconvénient de donner lieu à des phénomènes de collage aléatoire liés à une plage de température de collage très étroite et non compatible avec un procédé industriel. En outre, ce film PEBD maléisé est particulièrement délicat à manipuler, notamment du fait de sa forte tendance à se plisser.

En outre, la couche externe d'alliage souffre d'avoir un aspect définitivement non brillant et de ne permettre l'élimination de certains défauts d'aspect inhérents à la fabrication (traitement thermique). Cette couche présente de médiocres caractéristiques mécaniques (chocs à froid) de même qu'une faible tenue au vieillissement (jaunissement). La décoration susceptible d'être contenue dans cette couche externe est également pénalisée par ce défaut de tenue au vieillissement. Par ailleurs, l'adhérence entre la couche externe C₁ d'alliage et la couche intermédiaire de contraste en PA est mauvaise.

Et, de surcroît, la présence de polypropylène, dans l'alliage contenu dans la couche externe C₁, semble nuire à la pénétration des encres de sublimation et provoque une migration dans le temps (décoration floue).

Il ressort de cette revue de l'art antérieur qu'il existe un besoin non satisfait pour un stratifié, notamment de décoration, présentant au moins une couche de contraste opaque et une couche transparente susceptible de recevoir des encres de sublimation et

destinée à être sublimée de telle sorte que la décoration obtenue soit plus proche de la face interne de la couche transparente que de sa face externe, pour atténuer, par la même, sa vulnérabilité aux agressions extérieures.

Il n'existe pas non plus de stratifié dont la couche transparente a une grande épaisseur, pour protéger au maximum la décoration obtenue par sublimation. Cette forte épaisseur peut, par exemple, être comprise entre 700 et 800 μm . Une telle couche épaisse se doit d'être parfaitement transparente de façon à mettre la décoration à l'abri des chocs, des rayures ou autres dégradations, et ce, sans altérer la qualité esthétique et la définition visuelle de ladite décoration.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un stratifié répondant à ces spécifications.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié, notamment de décoration de substrats, d'un faible coût de revient et comportant une couche supérieure épaisse transparente, décorable par sublimation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié, notamment de décoration de substrats, comportant au moins une couche supérieure transparente épaisse, décorable par sublimation et pouvant, par ailleurs, être fixée efficacement et durablement sur un substrat.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié, notamment de décoration de substrats, comprenant une couche supérieure transparente, épaisse et dans laquelle on puisse implanter une décoration par sublimation, celle-ci étant localisée plus près de la face interne de couche transparente que de sa face externe.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fabrication, simple industriel et économique du stratifié visé supra.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'articles revêtus ou incorporant un stratifié du type de celui visé supra.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de décoration d'un substrat dans lequel on a recours au stratifié susvisé.

Au moins une partie de ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, en premier lieu, un stratifié, notamment de décoration d'un substrat, caractérisé :

- en ce qu'il comprend au moins trois couches, respectivement externe C_1 , intermédiaire C_2 et interne C_3 , par référence au substrat auquel ledit stratifié est destiné à être associé,
- et en ce que :
 - * C_1 comporte au moins un (co)polymère, est sensiblement transparente et possède une épaisseur supérieure ou égale à

300 μm , de préférence à 400 μm et plus préférentiellement encore comprise entre 500 et 2000 μm ,

- * C_2 comporte au moins un (co)polymère choisi parmi les (co)polyoléfines modifiées ou non et leurs mélanges ;
- * et C_3 comprend au moins un matériau fibreux non tissé.

5

Un tel stratifié comprend une couche transparente C_1 épaisse et qui présente, par ailleurs, une haute résistance à l'abrasion, aux chocs et aux rayures, de même qu'une brillance et une transparence excellentes. Par ailleurs, C_1 est au moins en partie constitué par un milieu récepteur d'encre sublimables tout à fait approprié, de manière à garantir

10 une haute qualité d'impression, pour la décoration que la couche est susceptible d'accueillir.

Ce stratifié a également l'avantage d'être thermiquement et chimiquement résistant. Il n'a, de plus qu'une faible sensibilité au phénomène de reprise d'humidité. S'agissant de la thermoformabilité, le stratifié possède les caractéristiques attendues. Enfin, le stratifié

15 selon l'invention ne pose pas de problème d'adhésion sur le substrat. De plus, ce stratifié peut être facilement obtenu de manière économique.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages ressortiront bien de la description détaillée qui suit, de plusieurs de ses modes de réalisation et de ses caractéristiques préférées, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

20

- la Fig. 1 représente une coupe transversale droite d'un premier mode de réalisation du stratifié selon l'invention considéré en tant que tel ou déjà incorporé et/ou fixé sur un substrat non représenté sur la Fig. ;
- la Fig. 2 représente une coupe transversale droite d'un deuxième mode de réalisation du stratifié de la Fig. 1 ;
- la Fig. 3 représente une coupe transversale droite d'un troisième mode de réalisation du stratifié de la Fig. 1 ;
- la Fig. 4 représente une coupe transversale droite d'un quatrième mode de réalisation du stratifié de la Fig. 1 ;

25

30 La Fig. 1 montre le stratifié de l'invention dans son premier mode de réalisation. Ce stratifié est obtenu par superposition et assemblage de trois couches C_1 , C_2 , C_3 initiales.

Une fois solidarisées les unes aux autres, ces trois couches et plus précisément la couche C_2 et la couche C_3 , donnent naissance à une couche C_{23} hybride et interstitielle. Cette dernière est en fait une zone de jonction entre C_2/C_3 et résulte de l'interpénétration du réseau fibreux et de la matrice de C_3 dans le matériau (co)polymère constitutif de C_2 , comme cela sera détaillé plus avant infra.

35

La couche C₁ transparente et épaisse inclut une décoration D faite d'encre ayant pénétrées par sublimation et s'étant amassées pour former une strate proximale par rapport à la face interne de C₁ ou en d'autres termes distale par rapport à la face externe.

Comme déjà indiqué ci-dessus, l'intérieur et l'extérieur se définissent par
5 référence au substrat susceptible d'être revêtu et/ou d'incorporer le stratifié, par l'intermédiaire de la face disponible de C₂.

Selon une disposition préférée de l'invention, la couche C₁ transparente est formée par au moins un feuil réalisé à partir d'un matériau M₁ choisi dans la liste suivante :

10 (co)polyamides amorphes, (co)polyamides semi-aromatiques, (co)polyamides 6/12 amorphes ou non (co)polyamides PA11 et PA12, polycarbonates, polyoléfines téréphtalates -de préférence polyéthylènes téréphtalates-, polyoléfines téréphtalates - de préférence polyéthylènes téréphtalates - amorphes,
15 polyoléfines téréphtalates - de préférence polyéthylènes téréphtalates - glycol, les alliages et/ou les mélanges des susdits (co)polymères.

Les (co)polyamides amorphes M₁ que l'on privilégie dans le cadre de l'invention, sont plus précisément des PA6 ou PA6/12.

A titre d'exemples de tels (co) PA amorphes, on peut citer ceux commercialisés sous les
20 marques :

DURETHAN C38® de la Société BAYER

TROGAMID® x 7323 de la Société ELF ATOCHEM

GRILON® CR8-CR9 de la Société EMS

Les (co)polyamides non amorphes semi-cristallins, cristallins susceptibles d'être utilisés
25 sont avantageusement des PA11 ; PA12 ; PA6 ; PA6,6 ; PA6,12, seuls ou en mélange.

A titre d'exemples de produits commerciaux, on peut mentionner les coPA 6,12 de marque VESTAMID® D18 ou D22 ou VESTAMID® x 7376 de la Société HULS.

Dans cette classe de (co)PA propres à constituer au moins l'un des matériaux M₁ de C₁, on peut isoler, e.g., au moins un alliage :

- 30
- d'un (co)PA amorphe ou non choisi parmi les composés suivants : PA6 ; PA 11 ; PA 12 ; PA 4,6 ; PA 6,9 ; PA 6,10 ; PA 6,12 ; PA 10,12 ; PA 12,12 ; PA MXD,6 ; PA 6/PA12 ; PA 11/NHAU,BACM6 ; PA BACM,10 ; PA BACM,12 ; PA BMACM,12 ; PA 6/6,6 ; et leurs mélanges, le PA 11 et/ou 12 étant préféré ;
- 35
- d'un PA aromatique et/ou semi-aromatique est sélectionné parmi les (co)PA suivants : PA 6/6T ; PA 6,6/6,T ; PA 6,T/6,I ; PA 6/6,T/6,I ; PA 11/6,T ; PA 12/6,T ; PASA et leurs mélanges, le PASA étant préféré ;

ledit alliage comprenant éventuellement, en outre, au moins un agent de liaison.

Cet alliage particulier de polyamides procure de nombreux atouts aux stratifiés selon l'invention. Plus spécifiquement, ces polyamides se peignent avec les techniques communément utilisées : flammage léger ou apprêt, type polyamide par exemple, sans exclure les techniques de peinture éprouvées sur polyoléfine : flammage par exemple ou traitement plasma. Par ailleurs, la température de fusion élevée de ces polyamides laisse une marge de manoeuvre relativement grande en ce qui concerne la température de sublimation. Cette dernière peut ainsi être relativement haute, de manière à pouvoir faire pénétrer dans le milieu récepteur tous les pigments, y compris ceux ayant un faible pouvoir de pénétration. Cela ne peut qu'améliorer la qualité du décor obtenu.

Il est également envisageable de mettre en oeuvre des mélanges de (co)polyamides cristallins ou semi-cristallins, et/ou de (co)PA amorphes, semi-amorphes aromatique ou semi-aromatique. Par exemple, les mélanges :

- (co)PA11 + PASA

- (co)PA12 + PASA

- (co)PA6,12 + PASA

sont particulièrement appréciés.

S'agissant des polycarbonates M₁, on peut préciser à leur sujet, que ce sont des produits obtenus par condensation du bis-phénol A et du phosgène. On sélectionnera, de préférence, des polycarbonates amorphes.

Ces polymères ont l'avantage d'être doués d'une très grande transparence et résistance aux chocs et aux rayures.

Le MAKROLON® 3103 de la Société BAYER est un exemple, parmi d'autres, de polycarbonate.

Les polyoléfines téréphtalates M₁ concernées par l'invention, sont de préférence :

- les polyéthylènes téréphtalates PETP.

- les polyéthylènes téréphtalates amorphes PETPTR.

- les polyéthylènes téréphtalates Glycol PETPG.

- les polybutylènes téréphtalates PBTP.

Plus généralement, ces produits se définissent comme des polyesters thermoplastiques (linéaires) qui résultent de la condensation d'acide téréphtalique avec différents diols, e.g. :

- acide téréphtalique + éthylène-glycol → PETP

- acide téréphtalique + butylène-glycol → PBTP.

Comme exemple de produits commerciaux, on peut citer ceux de marques KODAR® commercialisés par la société Eastman Kodak ou ARNITE® de la société DSM.

Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, il est envisageable de mettre en oeuvre différents additifs dans cette couche C_1 .

On peut, par exemple, mélanger aux (co)polymères M_1 décrits ci-dessus, des compositions d'élastomère dont le rôle est connu dans toute matrice polymère et qui ont pour objet de diminuer le module de flexion et d'augmenter la résistance aux chocs. Ces élastomères peuvent être présents en des quantités allant jusqu'à 50 % en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids par rapport à M_1 .

Des exemples de tels élastomères sont donnés ci-après :

- les caoutchoucs d'éthylène et de polypropylène maléisé contenant 0,1 à 2 % en poids d'anhydride maléique, les EPRm étant plus préférablement mis en oeuvre dans le cadre de l'invention ;
- les copolymères d'éthylène, de propylène et de diène maléisé (EPDMm) ;
- les copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tels qu'acrylate de méthyle, d'éthyle, n-butyle) et éventuellement d'anhydride maléique contenant de 2 à 40 % en poids de (meth)acrylate d'alkyle et de 0,01 à 8 % en poids d'anhydride par rapport au poids total du copolymère.

En pratique, un exemple concret de matériau M_1 additionné d'élastomères assouplissants, est donné par un alliage : (co) PA + terpolymère fonctionnel + agent liant. Plus précisément, il peut s'agir d'un alliage (co)PA11 + terpolymère E/EA/AM + liant (co)PA6,12 hot melt, cet alliage pouvant être du type de celui commercialisé sous la marque RILSAN® BESNO TL - MB 3800.

Les additifs compris dans le matériau M_1 de C_1 peuvent également être des charges, telles que des fibres ou des billes de verre, des fibres de carbone, d'aramide, des talcs, de la silice ... Quantitativement, ces charges peuvent atteindre 50 % en poids par rapport à l'alliage et au compatibilisant, de préférence 40 % en poids au plus.

Comme autre additif, on peut également évoquer les agents de protection contre le rayonnement ultraviolet, les agents azurants, les agents démoulants, les agents antistatiques ou les agents de protection contre la dégradation thermique.

Le matériau M_1 de base de C_1 peut être préparé en une fois, notamment par compoundage. Les constituants, le plus souvent sous forme de granulés d'un diamètre moyen inférieur à 5 mm, sont mélangés à l'état fondu, en général dans un malaxeur, à une température comprise entre 230 et 300 °C. Après rebroyage de l'alliage obtenu, on obtient à nouveau des granulés d'un diamètre moyen inférieur à 5 mm. Il est également possible de préparer le ou les matériaux M_1 de C_1 en plusieurs fois, par exemple par dilution, e. g. lors de l'extrusion. Certains des additifs évoqués ci-dessus peuvent être mélangés à l'état de fusion ou à sec.

Il a été vu ci-dessus que C_1 , à l'instar des autres couches C_2 et C_3 , peut comprendre une ou plusieurs sous-couches transparentes. En particulier, C_1 peut être

constitué, selon une variante avantageuse de l'invention, par un bicouche comprenant deux sous-couches C_{11} et C_{12} en matériau M_1 .

De préférence, C_{11} est un (co)polyamide (e.g. (co)PA11) et C_{12} est formée par un mélange et/ou un alliage d'au moins un (co) polyamide aliphatique et d'au moins un (co)polyamide semi-aromatique ((co) PA + PASA). C_{11} et C_{12} sont
5 avantageusement et respectivement externe et interne, l'inverse n'étant pas exclu. Dans le cas où C_{11} est en (co) PA et est externe, son épaisseur est comprise, par exemple, entre 150 et 250 μm .

La couche C_2 , qui est, de préférence, destinée à former la couche de
10 contraste, joue également un rôle essentiel dans l'adhésion du stratifié au substrat.

De manière privilégiée, la couche C_2 est formée par un ou plusieurs feuillets réalisés à partir d'un matériau M_2 choisi dans la liste suivante :

- terpolymères oléfiniques, blocs ou statistiques, de préférence statistiques, les monomères constitutifs desdits terpolymères sont
15 choisis, de préférence, parmi les mono- et/ou les dioléfiniques ; les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono- et dicarboxyliques insaturés, leurs esters et leurs sels, les anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés ou non et, plus préférentiellement encore, parmi les monomères suivants : éthylène, propylène, butène,
20 pentène, hexène, heptène, octène, acétate de vinyle, (méth)acrylate d'alkyle, linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 , acide (meth)acrylique, anhydride maléique et leurs mélanges, lesdits monomères pouvant, éventuellement, être modifiés, de préférence par des restes d'anhydride maléique.
- homo ou copolymères oléfiniques dont les monomères sont
25 sélectionnés dans la liste suivante : éthylène, propylène, butène, pentène, hexène, heptène, octène et leurs mélanges ; lesdits homo ou copolymères pouvant éventuellement être modifiés par des groupements carboxyliques issus, de préférence, d'anhydride maléique ;
30 les homo ou copolymères d'éthylène et/ou de propylène modifiés anhydride maléique étant particulièrement préférés ;
- ionomères de préférence de type polyoléfine, avantageusement polyéthylène, greffée par des sels inorganiques ;
- les mélanges et/ou les alliages des susdits (co)polymères.
35

Dans le cas où M_2 correspond à un terpolymère oléfinique et suivant une caractéristique préférée de l'invention, le monomère oléfinique représente au moins 50 %

et, de préférence, au moins 60 % poids du total du terpolymère. Les terpolymères peuvent présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Parmi les terpolymères fonctionnels préférés, on trouve le terpolymère statistique d'éthylène (E), d'ester acrylique (EA) et d'anhydride maléique (AM) : E/EA/AM.

- 5 Cela correspond, notamment, aux produits commerciaux suivants : LOTADER® 3410 ou 3210 d'ELF ATOCHEM.

M₂ peut également correspondre aux homo ou copolymères oléfiniques éventuellement modifiés par un dérivé d'acide carboxylique insaturé.

- 10 La modification éventuelle de cette (co)polyoléfine, par un dérivé d'acide carboxylique insaturé, peut résulter d'une copolymérisation, d'une terpolymérisation ou bien encore d'un greffage, par exemple. Ces (co)polyoléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange avec d'autres polyoléfines.

Ces compositions de polyoléfines peuvent être obtenues comme décrit dans le brevet US P-4 452 942, à savoir :

- 15 1 - greffer un dérivé d'acide carboxylique insaturé (par exemple anhydride maléique) sur une polyoléfine (par exemple un polyéthylène linéaire ou un polypropylène),
2 - mélanger les (co)polymères greffés résultants avec une autre polyoléfine comprenant :
- un homopolymère de l'éthylène,
- ou un copolymère éthylène/ α -oléfine,
20 - ou un copolymère d'éthylène et d'esters insaturés ou leurs dérivés,
- ou un mélange de ces polyoléfines, toutes les combinaisons étant possibles.

- 25 Une autre voie d'obtention des (co)polyoléfines de C₂ consiste à effectuer le greffage direct d'un mélange de polyoléfines. Selon une autre possibilité, on utilise comme liant un copolymère ou terpolymère comprenant un dérivé d'acide carboxylique insaturé, issu d'une copolymérisation radicalaire.

Comme polyoléfines modifiées utilisées dans C₂, on peut citer, à titre d'exemples, les compositions suivantes obtenues par polymérisation de :

- 30 A - un monomère d'éthylène ou d' α -oléfine ou éventuellement de dioléfine,
B - au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono- et di-carboxyliques insaturés, leurs esters, sels, les anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés ou non.

- 35 L'oléfine, i. e. le monomère oléfinique, représente au moins 50 % et, de préférence, au moins 60 % du poids total du copolymère. Les copolymères peuvent être polymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée, pour les copolyoléfines selon l'invention.

Des exemples de ces procédés de greffage ou de composition de (co)polyoléfines modifiées sont donnés, non limitativement, dans les brevets ci-après : EP 0 210 307, EP 0 033 220, EP 0 266 994, FR 2 132 780, EP 0 171 777, US P 4 758 477, US P 4 762 890, US P 4 966 840, US P 4 452 942, US P 3 658 948.

5 Parmi ces (co)polyoléfines modifiées, communément utilisées dans de nombreuses associations, on choisira, de préférence, les produits de composition chimique suivante :

- les copolymères de l'éthylène copolymérisé avec butène, hexène, octène, mélangés éventuellement avec des copolymères d'éthylène-propylène, greffés par de l'anhydride maléique, lesdits copolymères d'éthylène/oléfine contiennent de 35 à 80 % en poids d'éthylène, le taux d'anhydride maléique greffé est compris entre 0,01 et 1 % en poids, de préférence entre 0,05 et 0,5 %, par rapport au poids total de copolymère ;
- les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), malésés ou non (l'anhydride maléique pouvant être greffé ou terpolymérisé), particulièrement contenant de 2 à 40 % en poids d'acétate de vinyle, de 0,01 à 0,5 % en poids d'anhydride maléique greffé ou de 0 à 10 % en poids d'anhydride maléique terpolymérisé par rapport au poids total de copolymère ;
- les copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tel qu'acrylate de méthyle, éthyle, t-butyle) et d'anhydride maléique contenant de 2 à 40 % en poids de (meth)acrylate d'alkyle et de 0,01 à 8 % en poids d'anhydride par rapport au poids total du copolymère.

A titre d'exemples de produits commerciaux de polyoléfines (seules ou en mélange entre elles) modifiées par un groupe acide carboxylique par greffage d'anhydride maléique, on peut citer ceux disponibles dans le commerce sous forme de granulés sous les marques ATOCHEM® suivantes : OREVAC® 18302, OREVAC® 18212, OREVAC® PP-C, 25 OREVAC® PP-CHV, ainsi que sous les marques EXXON® suivantes : EXXELOR® 1015 et 1015 F, EXXELOR® PE 805 et 808, EXXELOR® VA 1801, 1803, 1810 et 1820.

La couche C₂, ainsi constituée par les (co)polyoléfines M₂ modifiées décrites ci-dessus, ne flue pas, est parfaitement compatible avec C₁ et participe activement à l'adhésion du stratifié sur divers substrats en combinaison avec C₃.

30 En complément ou en lieu et place des terpolymères et/ou des homo ou copolyoléfines éventuellement modifiées par des dérivés carboxyliques, il est possible d'utiliser des ionomères M₂ de type (co)polyoléfine, e.g. polyéthylène, greffée par des sels inorganiques tels que Zn ou Na.

A titre d'exemples de tels produits, on peut citer les ionomères de marque SURLYN® 35 8550 de la Société DUPONT DE NEMOURS ou IOTEK® 3110 de la Société EXXON CHEMICAL.

Il est envisageable d'optimiser la composition du ou des feuillets de C₂, en prévoyant que celle-ci comprenne au moins un additif fonctionnel de nature polymère, de

préférence choisi parmi les polyamides et leurs mélanges. En pratique, cet additif est avantageusement de même nature que le ou les constituants de C₁.

Selon une variante préférée, on peut avoir recours à un additif fonctionnel constitué par un alliage d'au moins un polyamide et d'au moins une polyoléfine.

- 5 Avantageusement, cet additif fonctionnel est présent dans une quantité inférieure à 50 % en poids, de préférence comprise entre 1 et 40 % en poids et, plus préférentiellement encore, comprise entre 9 et 35 % en poids, par rapport à la masse du mélange polyoléfine modifiée + additif fonctionnel.

- 10 Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, la couche C₂ peut comporter un ou plusieurs élastomères du type caoutchouc d'éthylène et de propylène maléisé (EPRm), de copolymère éthylène/propylène/diène maléisé (EPDMm) ou de copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tel qu'acrylate de méthyle, éthyle, N-butyle) et, éventuellement, d'anhydride maléique.

- 15 De tels élastomères sont déjà décrits supra puisqu'ils peuvent également être additionnés à C₁, comme cela a été indiqué précédemment. Les quantités d'élastomères ajoutées sont e.g. comprises entre 5 et 25 %, de préférence entre 5 et 15 % en poids.

Tout comme les autres couches, la couche C₂ peut être composée d'un ou plusieurs feuil ou d'une ou plusieurs feuilles, réalisés à partir des matériaux constitutifs décrits dans le présent exposé.

- 20 En ce qui concerne C₃, il convient de préciser qu'il est hautement préférable qu'elle soit formée par au moins un feuil de matériau fibreux M₃ composite non tissé, comportant des fibres incluses dans une matrice polymère, lesdites fibres étant, de préférence, en polymère et, plus préférentiellement encore, en cellulose modifiée ou non, et le polymère de la matrice étant, de préférence, sélectionné parmi les (co)polymères
25 synthétiques et, plus préférentiellement encore, parmi les (co)polyesters et/ou les (co)polyoléfines.

- 30 Plus précisément, le susdit matériau fibreux composite non tissé peut être constitué par une matrice cellulosique (cellulose modifiée ou non) et des fibres en polyester et/ou en polyoléfine, e.g. en polypropylène. A titre d'exemple d'un tel matériau non tissé composite, on peut citer celui commercialisé par la Société DEXTER sous la dénomination AOD68.

- 35 Selon une alternative, le matériau fibreux composite non tissé est caractérisé par une matrice et des fibres en polyester et/ou polyoléfiniques (e.g. en polypropylène). A titre d'exemple de ce type de matériau, on mentionnera celui commercialisé par la société NORDLYS sous la dénomination REEMAY HL 150 W et HL 150 B.

Les proportions pondérales matrice/Fibres peuvent varier de 30/70 à 70/30 parties en poids.

Conformément à une caractéristique originale et préférée de l'invention, les couches C_2 et C_3 s'interpénètrent sur une épaisseur donnée représentant plus de 50 %, de préférence plus de 60 % et plus préférentiellement encore entre 70 et 80 % de l'épaisseur totale de C_3 . La partie émergente de C_3 a une épaisseur d'au moins 30 μm , de préférence comprise entre 40 et 70 μm .

En réalité, sur cette épaisseur les couches C_2 et C_3 sont intimement mêlées l'une à l'autre et forment ce que l'on peut dénommer une zone de jonction (couche C_{23} de Fig. 1 à 4). Cette liaison intime est réalisée lors de la fabrication du stratifié par voie thermique (pressage à chaud : plaxage, calandrage, thermosoudage, thermocollage). Dans cette zone de jonction, la matrice, incluant les fibres de C_3 , comprend, à la fois, du matériau polymère de C_2 et du matériau polymère de C_3 . Il y a donc dans C_{23} un mélange intime de M_2 et M_3 , mélange qui est apte à jouer un rôle actif dans le collage du stratifié sur un substrat. En réalité, il existe une synergie entre C_2 et C_3 au regard de l'adhésion.

Avantageusement, le feuil, à partir duquel C_3 est obtenu, présente une face riche en fibres et une face riche en matrice, cette dernière étant celle mise en contact avec C_2 avant l'interpénétration entre C_2 et C_3 .

Par "face riche" on entend, au sens de la présente invention, une face essentiellement constituée par les produits formant matrice ou le produit fibreux, selon le cas.

Suivant une autre disposition intéressante de l'invention, le matériau constitutif de C_3 (étant précisé que C_3 peut être formé d'une ou plusieurs feuilles) possède un allongement suffisant pour être déformable et se prêter correctement aux opérations de thermoformage auxquelles le stratifié selon l'invention peut être soumis. De préférence, le ou les feuil formant C_3 ont un allongement latéral et un allongement longitudinal supérieur ou égal à 30 %, de préférence à 50 % et, plus préférentiellement encore, à 100 %.

Pour bénéficier au mieux de toute l'épaisseur de protection conférée par la couche transparente, il importe que, dans le cas où la décoration est assurée par sublimation, et conformément à une caractéristique avantageuse de l'invention, ladite couche C_1 comporte en son sein une décoration faite d'encre et que, par ailleurs, l'essentiel de ces encres de décoration soit plus proche de la face interne de C_1 que de sa face externe.

Dans le cas où la nature du matériau M_1 lui permet de recevoir des encres sublimables, il est avantageux que la décoration s'effectue par le dessous du ou de l'un des feuil de C_1 , c'est-à-dire au travers de sa face intérieure.

A cet égard, il est intéressant de noter que le fait de mettre en oeuvre l'impression par sublimation sur cette face intérieure de C_1 , n'entache nullement les possibilités de liaison de cette couche C_1 avec la couche C_2 , par exemple par thermo-adhésion, par pressage à

chaud, (e.g. par plaxage à chaud), par soudage, et ce, tout en préservant l'intégrité de la décoration réalisée.

Avantageusement, le stratifié selon l'invention peut comporter, au moins un
5 feuil de contraste appartenant à l'une des couches C_1 à C_3 , de préférence à C_2 , et
comprenant au moins un pigment de contraste.

Ce feuil de contraste, qui peut être la couche C_1 , C_2 ou C_3 dans son entier, est
particulièrement utile dans le cadre de la décoration, notamment par sublimation, du
stratifié selon l'invention. Dans ce cas, le fond opaque pigmenté en blanc ou en toute
autre couleur unie ou non, fait ressortir le motif de décoration par transparence.

10 Le pigment de contraste est, en fait, un additif de couleur qui peut être, par exemple, du
dioxyde de titane.

Selon le premier mode préféré de réalisation de l'invention représenté à la
Fig. 1, le stratifié comporte trois couches C_1 , C_2 , C_3 , formées chacune par un film de leur
matériau constitutif, ces films étant interpénétrés l'un dans l'autre, pour ce qui concerne
15 C_2 et C_3 , et liés l'un à l'autre, pour ce qui concerne C_1 et C_2 .

Comme exemple de cette réalisation préférée de la Fig.1, on mentionnera
celui dans lequel :

- C_1 comprend au moins un feuil en (co) PA amorphe, et/ou en alliage
(mélange ou copolymère) de PA 11 ou PA 12 et de PASA,
20 (éventuellement avec un agent de liaison) et/ou en (co) PA 6, 12, et/ou
en (co)PA6, 12 + (co) PA amorphe et/ou en (co)PA6,12 amorphe, et
éventuellement au moins un feuil en polycarbonate et/ou en
polyéthylène téréphtalate amorphe ou non et éventuellement glycolé.
- C_2 comprend au moins un feuil en terpolymère statistique
25 éthylène/acrylate de vinyle/anhydride maléique et/ou en polyéthylène
basse densité et/ou en polypropylène greffé anhydride maléique et/ou
en ionomère éthylène ;
- C_3 comprend au moins un feuil en non-tissé à base de fibres de
cellulose et/ou polyoléfine (e.g. polyéthylène) incluses dans une matrice
polyester et/ou en polyoléfine (e.g. polyéthylène).
30

Le stratifié selon le deuxième mode de réalisation montré à la Fig. 2, est
constitué par trois couches C_1 , C_2 , C_3 et une couche hybride C_{23} , comme le mode de
réalisation représenté à la Fig. 1. Dans ces deux modes de réalisation des Fig. 1 et 2,
seule la structure de C_1 diffère. La couche C_1 de la Fig. 2 comprend au moins un
35 feuil 120 transparent en matériau M_1 , de préférence en polycarbonate, revêtu d'au moins
un revêtement transparent de protection formé :

* d'au moins un film inférieur 110 destiné à être en contact avec la face supérieure du feuillet 120 en polycarbonate et choisi parmi les mêmes matériaux M_2 que ceux constitutifs de C_2 ,

5 * et d'au moins un film supérieur 100 en (co)polyamide(s), avantageusement sélectionné parmi les matériaux M_1 en PA comme décrits supra dans la description et/ou les (co)polyamide(s) M_1 aliphatiques suivants :

PA6 ; PA 11 ; PA 12 ; PA 4,6 ; PA 6,9 ; PA 6,10 ; PA 6,12 ; PA 10,12 ; PA 12,12 ; PA MXD,6 ; PA 6/PA12 ; PA 11/NHAU,BACM6 ; PA BACM,10 ; PA BACM,12 ; PA BMACM,12 ; PA 6/6,6 ; et leurs
10 mélanges, le PA 11 et/ou 12 étant préféré ;

Dans le mode de réalisation du stratifié $C_1/C_2/C_3$, la couche C_1 transparente et épaisse, se caractérise plus précisément en ce qu'elle comprend trois sous-couches 100, 110, 120, transparentes assemblées l'une à l'autre pour former C_1 . La sous-couche la plus interne est constituée par le feuillet 120 en polycarbonate, lequel est susceptible
15 d'inclure une strate D d'encres sublimables formant la décoration. Cette dernière est obtenue par mise en oeuvre de la technique de sublimation effectuée sur la face intérieure de la sous-couche 120 avant assemblage avec C_2 . Le polycarbonate de la sous-couche 120 a l'avantage d'être très transparent et résistant aux chocs, aux rayures et aux UV. L'épaisseur de cette sous-couche 120 peut être par exemple comprise entre 300 et
20 2000 μm , de préférence de l'ordre de 500 $\mu\text{m} \pm 100\mu\text{m}$.

Les films supérieur et inférieur 100 et 110, respectivement, forment un revêtement de protection de la sous-couche 12, de sorte que sa résistance aux solvants (acétone) s'en trouve améliorée.

Le film inférieur 110 est, par exemple, réalisé en terpolymère éthylène/ester
25 acrylique/anhydride maléique (E/EA/AM) et/ou en polyéthylène basse densité greffée anhydride maléique (PEB, DC) et/ou en polypropylène modifié anhydride maléique (PP-AM). En l'espèce, il s'agit e.g. de terpolymère E/EA/AM.

Le film supérieur 100 de C_1 est quant à lui formé par un (co)polyamide ou un mélange de (co)polyamide, telle que : PA11 ; PA12 ; PA6 ; PA6,66 ; PA6,12.

30 L'épaisseur totale des sous-couches 100 et 110 est avantageusement supérieure à 50 μm , de préférence à 100 μm et plus préférentiellement encore de l'ordre de 150 $\mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$.

Les couches C_2 et C_3 , dont la réunion à l'interface donne naissance à la couche hybride C_{23} , sont du même type que celles décrites dans le premier mode de
35 réalisation du stratifié évoqué supra. L'épaisseur totale de C_2/C_3 est e.g. comprise entre 100 et 500 μm .

Conformément au troisième mode de réalisation de l'invention, le stratifié comprend au moins un feuillet (200) en matériau M_2 , de préférence en polyoléfine

téréphtalate, ledit feuil étant assemblé par sa face inférieure aux couches C₂, C₂₃, C₃, au moyen d'un stratifié de liaison comportant

→ au moins un film supérieur (210) transparent d'adhésion réalisé à partir d'un matériau M₃ tel que défini supra,

5 → et au moins un film inférieur (220) transparent réalisé à partir d'un matériau M₁ tel que défini supra, et M_{1'} tel que défini supra.

La Fig. 3 annexée est une illustration de ce deuxième mode de réalisation. Il apparaît que le stratifié montré sur cette figure est également du type tricouche C₁/C₂/C₃, comme ceux décrits ci-dessus (Fig. 1 et 2). La singularité du stratifié de la Figure 3 tient à la structure de sa couche C₁ composée de trois sous-couches 200, 210 et 220.

La sous-couche externe 200 est formée par le feuil transparent en polyoléfine téréphtalate (de préférence polyéthylène téréphtalate amorphe ou non, glycolé ou non).

Cette sous-couche en matériau M₂ = PET, a une épaisseur supérieure ou égale à 300 µm et de préférence de l'ordre de 450 µm ± 50 µm.

Le stratifié de liaison de la sous-couche 200 de C₁ à la couche C₂ est constitué par les sous-couches 210 et 220 qui correspondent respectivement au film supérieur transparent d'adhésion et au film inférieur transparent assemblé à C₂.

Le film d'adhésion 210 est, par exemple, constitué de terpolymère E/EA/AM. Son épaisseur optimale est supérieure ou égale à 50 µm, de préférence de l'ordre de 100 µm ± 30 µm.

S'agissant du film inférieur transparent 220, il est susceptible de contenir la décoration D matérialisée par une strate d'encre sublimables, localisée au voisinage de la face supérieure du film 220. En effet en l'espèce, cette décoration par sublimation a été réalisée au travers de la face supérieure de la sous-couche 220, avant assemblage à la sous-couche 200 à l'aide du film d'adhésion 210. Mais il est parfaitement envisageable de réaliser le transfert d'encre sublimable par l'intermédiaire de la face inférieure du film 220, avant son assemblage avec la couche C₂.

Le film 220 est, par exemple, constitué par un (co)polyamide ou un mélange de (co)polyamide, du type PA11 ; PA12 ; PA6 ; PA6,6 ; PA6,66 et PA6,12.

L'épaisseur du film 220 est supérieur ou égal à 300 µm, de préférence de l'ordre de 400 µm ± 50 µm.

L'épaisseur totale de C₂/C₃ est e.g. comprise entre 100 et 500 µm.

Conformément au quatrième mode de réalisation de l'invention, le stratifié est caractérisé en ce que C₂ est formé :

par au moins un feuil 300 réalisé en matériau M₂ tel que défini supra

et par au moins un feuil barrière C_{2b} réalisé de préférence, en matériau M_{2b} répondant à la même définition que celle donnée supra pour M₁ ou pour M_{1'},

M_{2b} pouvant également être choisi notamment parmi les (co)polymères d'éthylène/alcool vinylique EVOH, les polycarbonates.

La Figure 4 illustre ce quatrième mode de réalisation. Dans le stratifié tricouches C₁/C₂/C₃ qu'elle représente, seule la couche C₂ est différente de celle décrite pour les autres modes de réalisation du stratifié de l'invention. En particulier, C₁ peut être un analogue à C₁ de la Fig. 1, de la Fig. 2 ou de la Fig. 3.

Cette couche C₂ comprend donc une sous-couche C_{2b} ayant une fonction de barrière à la migration des encres de la décoration D sous l'action de la température, dans le cas où la décoration D est réalisée par transfert d'encres sublimables. Cette barrière C_{2b} est interpénétrée avec la couche C₃ du type de celle décrite ci-dessus, pour former une couche hybride C₂₃. Le matériau M_{2b} constitutif de cette barrière C_{2b} est par exemple un copolyamide ou un mélange de copolyamide du type PA11 ; PA12 ; PA6 ; PA66 ; PA6,66 ; PA6,12.

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, de ce matériau M_{2b} est coloré, de manière à améliorer le contraste utile pour la visualisation de la décoration D incluse dans la couche C₁. Cette coloration peut être obtenue par addition de tout pigment ou colorant approprié.

La sous-couche ou feuil 300 est réalisé à partir d'un matériau M₂, qui peut être, par exemple, un terpolymère E/EA/AM, un PEBDC ou un PP-AM. Cette sous-couche 300 peut également être colorée par tout pigment ou colorant approprié.

Les épaisseurs préférées pour les différentes couches et sous-couches du stratifié de la Fig. 4 sont les suivantes :

- épaisseur de C₁ = 300 à 2000 µm.
- épaisseur de C₂/C₃ = 100 à 500 µm.
- épaisseur de C₂₃ = 0,15 à 0,20 µm.
- épaisseur de C₃ émergente = 0,030 à 0,070 µm.

Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ces quatre modes de réalisation mais qu'elle embrasse au contraire toutes les variantes et notamment celles consistant à combiner entre elles les caractéristiques structurelles et constitutionnelles des stratifiés des Fig. 1 à 4.

En ce qui concerne les épaisseurs des différentes couches C₁, C₂, C₃ du stratifié selon l'invention, on retiendra, plus préférentiellement, les réalisations dans lesquelles :

- la couche translucide C₁ a une épaisseur comprise entre environ 0,1 et environ 1 mm,
- la couche de contraste C₂ présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 1 mm, de préférence entre 0,15 et 0,5 mm,
- et l'éventuelle couche C₃ une épaisseur comprise entre 10.10⁻³ mm et 300.10⁻³ mm, de préférence entre 10.10⁻³ mm et 100.10⁻³ mm.

L'épaisseur donnée pour C_2 prend en considération l'éventualité selon laquelle C_2 comprend une zone de liaison dans laquelle C_2 et C_3 s'interpénètrent et forment une couche hybride C_{23} dans les matériaux M_2 et M_3 sont intimement maléiques.

5 Grâce à ces caractéristiques structurelles et fonctionnelles judicieusement sélectionnées, le stratifié selon l'invention offre de nombreux avantages, dont notamment ceux énumérés ci-après :

- leurs propriétés mécaniques (notamment résistance aux chocs, résistance thermique, résistance à l'abrasion et résistance aux entailles et aux déchirures) ;
- 10 - leur grande inertie chimique ;
- leur stabilité dimensionnelle entre - 40 et + 150 °C ;
- leur bon comportement au vieillissement,
- leur grande aptitude au collage et à la décoration (résistance thermique, résistance au fluage) ;
- 15 - la brillance et la transparence exceptionnelles de leur couche externe,
- la très grande épaisseur de cette couche transparente externe qui a valeur de protection pour un décor sublimé inclus dans ladite couche ou dans l'une de ses sous-couches,
- et enfin leur grande aptitude au thermoformage (pièces moulées ou extrudées, films et
- 20 feuilles extrudées, surmoulage, collage à chaud, plaxage à chaud, pressage à chaud ou thermoformage sur pièces complexes ou sur films ou feuilles).

La décoration par sublimation n'altère pas la brillance de la couche externe. Mais, de surcroît, cette brillance peut être encore augmentée par un flammage non oxydant, qui provoque une recristallisation de surface du polymère. On obtient ainsi un

25 film de protection et/ou de renfort et/ou de décoration qui peut être facilement restauré et qui peut retrouver un brillant élevé.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour objet la réalisation du stratifié décrit supra, de même que d'un article fini, par exemple moulé ou extrudé, incorporant le susdit stratifié.

30 C'est ainsi que la présente invention vise, tout d'abord, un procédé de fabrication d'un stratifié, tel que décrit supra, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- à produire et/ou à mettre en oeuvre les couches C_1 à C_3 isolément,
- à assembler C_2 et C_3 par pressage à chaud en veillant à ce qu'elles
- 35 s'interpénètrent comme prescrit supra,
- puis à solidariser le sous-ensemble C_2/C_3 à C_1 par pressage à chaud, thermo-adhésion, collage ou soudage.

A la base, les films ou feuilles, constitutifs de chacune des couches C_1 et C_2 , peuvent être obtenus selon des techniques connues d'extrusion, comme l'extrusion-calandrage à plat, l'extrusion-plaxage, l'extrusion-soufflage, etc..

Pour lier par extrusion C_1 et C_2 , on met généralement en oeuvre des températures supérieures de 20 à 60 °C aux points de fusion de M_1 et de M_2 .

S'agissant de C_3 , le matériau M_3 fibreux composite non-tissé est obtenu par les technologies traditionnelles de fabrication de non-tissé, telle que celle du Filé/lié.

Il va de soi que de nombreuses variantes sont envisageables pour la réalisation du stratifié. On peut ainsi modifier l'ordre d'assemblage des différentes couches, de même que les techniques d'assemblage mises en oeuvre, e. g. : pressage, plaxage ou calandrage à chaud en sortie d'extrudeuse ...

Au lieu d'être une pièce rapportée, le stratifié selon l'invention et/ou les couches qui le constituent, peuvent être assimilés à des éléments de construction d'un article plus complexe et être ainsi complètement intégrés dans la fabrication dudit article. C'est la raison pour laquelle la présente invention concerne également un procédé de fabrication d'articles incorporant le stratifié décrit supra, lequel procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à mettre en oeuvre, à titre d'éléments de construction destinés à être assemblés entre eux et avec le substrat, les différentes couches constituant le stratifié, prises isolément ou pré-assemblées,
- et à avoir recours pour l'assemblage des susdits éléments à au moins l'une des techniques suivantes : extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage, thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur)moulage.

Cela renvoie à des techniques de fabrication dans lesquelles le stratifié est réalisé in situ, ses couches constitutives étant assemblées au reste de l'article soit séparément les unes des autres, soit après avoir été mises sous forme de sous-ensembles multicouches pré-assemblés.

Il va de soi que si l'on ne vise pas exclusivement le renfort et la protection du substrat, mais également sa décoration, on soumet la couche interne C_1 à une impression, de préférence par sublimation, en faisant en sorte que les encres sublimables ayant pénétrées dans C_1 soient le plus loin possible de la face extérieure de C_1 , de manière à profiter de la protection que peut offrir une couche externe C_1 épaisse. Dans le cas où C_1 ne comporte qu'un feuil, cela revient à effectuer la sublimation sur la face intérieure de C_1 . En revanche, si C_1 est faite de plusieurs sous-couches, il est possible de réaliser le transfert d'encres, notamment, sur la face extérieure de l'une des sous-couches internes.

Comme on vient de le voir, la présente invention peut donc également être appréhendée comme un procédé de décoration d'un substrat.

Selon une première voie de mise en oeuvre, ce procédé de décoration peut consister, essentiellement, à orner le stratifié tel que décrit supra, d'une décoration et à
5 fixer le stratifié ainsi orné sur un substrat.

Selon une deuxième voie de mise en oeuvre, le procédé de décoration consiste, essentiellement, à orner au moins une couche isolée et/ou un sous-ensemble de couche destiné à entrer dans la constitution du stratifié tel que décrit supra, d'une décoration et à réaliser le stratifié concomitamment ou non à l'article auquel le stratifié
10 est destiné à être associé et, le cas échéant, à fixer le stratifié ainsi orné sur le substrat pour produire l'article fini visé.

De préférence, la décoration est réalisée par la technique d'impression par transfert d'encre sublimables -Cf. Brevet FR N° 2 387 793- (sublimation). Mais elle peut, également, être effectuée selon d'autres techniques, telles que la sérigraphie, la peinture
15 ou le vernissage, le transfert à chaud, la tampographie, le jet d'encre, le marquage laser, étant entendu que toutes ces techniques de décoration peuvent être appliquées à tous films de la présente invention et tous les articles en dérivant sous toutes leurs formes.

La présente invention a également pour objet tout substrat ou tout article formé par un substrat comprenant, et de préférence, au moins en partie revêtu d'un
20 stratifié, décoré ou non, tel que décrit supra.

Enfin, l'invention vise, également, l'utilisation d'un stratifié, tel que décrit supra, notamment pour la décoration et/ou le renfort et/ou la protection de substrats, de préférence par mise en oeuvre de la technique d'impression par sublimation.

La liste des substrats sur lesquels ou dans lesquels le stratifié selon l'invention peut être
25 appliqué ou incorporé, n'est pas limitative. On citera pour exemple tous les polyamides, les copolyamides, les mélanges et alliages à base de polyamides, le polypropylène ainsi que tous ses homopolymères, copolymères statistiques ou copolymères séquencés, les résines époxydes, les résines polyesters), les métaux (acier, aluminium, ...), les bois et agglomérés de bois, les copolymères d'éthylène et l'alcool vinylique, les mousses de
30 polyuréthane, les polyéthylènes haute et basse densité, ainsi que leurs alliages sur base polyester, les polymères sur base styrénique (et en particulier l'ABS et le PS), les PVC et les compounds PVC, ou bien encore les élastomères thermoplastiques.

Les substrats, et les articles concernés par la présente invention, relèvent de différents domaines d'application, parmi lesquels on peut citer :

- 35 - le domaine de l'automobile, avec par exemple la réalisation de pièces internes de véhicules, telles que tout ou partie du tableau de bord, les accoudoirs, les contre-portes, etc. ..., la réalisation de pièces extérieures de véhicules comme, par exemple, les ailes, les portes, les enjoliveurs de roues, les pare-chocs, etc. ;

- l'électroménager avec, par exemple, la réalisation de dessus de pèse-personnes, de machines à laver ou autres appareils ménagers ;
- le domaine du sanitaire avec la réalisation de couvercles de toilettes, le distributeurs de coton, de tablettes et de porte-serviettes ;
- 5 - le domaine de l'électrotechnique et, en particulier, les façades avant d'armoires de commande, les touches de commande, les tableaux synoptiques, etc. ;
- le domaine de l'ameublement qui comprend, entre autres, les portes de placards, les fenêtres, les façades de cuisine, les revêtements muraux, les panneaux publicitaires, etc. ;
- 10 - le domaine du sport, ce qui recouvre, notamment, la réalisation de décors ou de protection sur des articles aussi différents que des palmes, des planches à voile, des pompes ou des coques de bateaux, des skis nautiques, des planches à roulettes, des skis alpins ou nordiques, des monoskis, des surfs, ainsi que toutes pièces rapportées faisant partie de la structure desdits articles (à savoir pour les skis, les spatules ou les
- 15 talons, ainsi que les plates-formes de fixation ou autres).

Dès lors que l'on se réfère à l'incorporation du stratifié selon l'invention dans des pièces façonnées, les applications visées sont, tout particulièrement :

- le domaine de la chaussure avec la fabrication de contreforts ou de pièces rapportées sur des coques de chaussures ou des semelles, etc. ;
- 20 - le domaine de l'automobile avec la fabrication d'objets, d'articles de tailles variées, par exemple monogrammes, touches de commande, éléments de pare-chocs, etc. ;
- le domaine de l'électroménager avec la fabrication de touches de commande, d'éléments de décors en superstructures, etc. ;
- le domaine de l'ameublement avec, par exemple, le collage d'éléments rapportés de
- 25 manutention ou de décor, etc.;

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants de fabrication des stratifiés, (avec ou sans décoration correspondant aux modes de réalisation des Fig. 1 à 4). Ces exemples illustreront également la fixation de ces stratifiés sur des articles à décorer.

30

EXEMPLES

Exemple 1 : (FIGURE 1)

35 1 - 1. Fabrication de la feuille monocouche transparente

Dans une machine d'extrusion à filière plate (250 mm) on procède à la fabrication d'une feuille monocouche C₁ en mélangeant un polyamide PA11 du type RILSAN BESNOTL

commercialisé par ELF ATOCHEM et un polyamide semi aromatique (PASA) de type GRILAMIDE TR55 commercialisé par la société E.M.S. dans la proportion de 70 parts de PA11 et de 30 parts de PASA dont les caractéristiques sont les suivantes :

PA11

5	- densité	1,03
	- résistance au choc Charpy entaillé (norme ISO 179).....	50 Kjoules/m ²
	- module de flexion à l'équilibre à 23 °C - 50 % HR (Norme ISO 178)	1 000 MPa
10	- taux d'humidité à l'équilibre 50 % RH, 23 °C	0,9 %
	- point de fusion (ASTM D789)	183-187° C

PASA

	- densité	1,04
15	- résistance au choc Charpy entaillé	> 7 Kjoules/m ²
	- module de flexion à l'équilibre à 23 °C	1 900 MPa
	- point de fusion	178° C

L'entrefer de la filière est fixé à 3 mm et la température filière est de 200 à 230°C.

20 Les températures des rouleaux de calandrage sont :

- rouleau supérieur	45° C
- rouleau médian.....	40° C
- rouleau inférieur	35° C

Au sortir de la filière on obtient une feuille monocouche (C₁) transparente de 0,600 mm

25 d'épaisseur avec une vitesse de tirage de 6m/minute.

1 - 2. Fabrication de la couche de plaxage opaque

Dans une manchine identique à celle mise en oeuvre dans 1-1, on procède à l'extrusion d'une feuille bi-couche comprenant une couche C₂ à base de :

30	- 100 parties en poids de polypropylène greffé anhydride maléique de type OREVAC PPC d'ELF ATOCHEM ayant les caractéristiques suivantes :	
	- densité (ISO 1183)	0,89
	- température de fusion (par DSC selon ISO R1218)	151° C
35	- module de flexion à l'équilibre à 23 °C - 50 % HR (Norme ISO 178)	580 MPa
	- dureté Shore A (ISO R868)	48
	- point VICAT (ASTM D1525)	122° C

et additionné d'EPRm.

- 12 parties en poids d'un mélange maître de colorant NEOSAR blanc de la société CLARIANT.

Les conditions d'extrusion sont identiques à celles données dans 1 - 1.

- 5 Au sortir de l'extrudeuse, on procède au plaxage à chaud de la couche C₃ en composite cellulose (fibre) polyester (matrice) DEXTER AOD68.

On obtient une feuille bi-couche comprenant 0,25 mm de OREVAC PPC blanc, (C₂ + C₂₃), et 0,05 mm de C₃ émergent, avec une vitesse de tirage de 8 m/minute.

10

1 - 3. Décoration de la feuille monocouche C₁ obtenue en 1 - 1.

La décoration est réalisée sur la face intérieure de C₁ selon 1-1. et effectuée par la technique connue d'impression par transfert d'encre sublimables.

- 15 On se référera au brevet FR-A-2 387 793 pour la méthodologie générale d'impression par sublimation.

En résumé, on réalise un film de décoration comprenant des motifs ornementaux constitués par des encres du pigment de sublimation appliquées sur ce film support (e.g. en papier), selon les technologies OFFSET.

- 20 L'opération de transfert des pigments sur la couche C induite stratifiée est réalisée au moyen d'une presse équipée d'un plateau chauffant.

Trois paramètres interviennent :

la température du plateau chauffant est de 185° C.

La durée du pressage est de 1 minute et demi.

La pression appliquée est de 3 à 5 bars.

- 25 Cette opération de transfert permet d'obtenir un stratifié décoré par un motif ornemental dont l'aspect n'a pas été modifié. Cette décoration intégrée et indélébile modifie en rien la résistance initiale aux UV, aux agents chimiques et à l'abrasion. L'aspect de surface du stratifié n'a lui aussi pas été altéré.

30 **1 - 4. Fixation de C₁ sur C₂ et évaluation**

On réalise par pressage à chaud entre des températures de 140 et 160° C et pendant 1 à 3 minutes la feuille C₁ décorée en interne et la feuille C₂ sur la partie OREVAC PPC.

On obtient ainsi un stratifié C₁ décoré intérieur et C₂ avec un décor protégé par la couche C₁ de 0,6 mm.

- 35 On vérifie que l'adhésion entre les deux couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 13,4 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

1 - 5. Fixation du stratifié décoré sur un substrat et évaluation

- On réalise, par pressage à chaud entre des températures de 130 °C à 150 °C pendant 3 à 5 min, un assemblage sur une structure époxy ou polyester renforcée fibre de verre. On vérifie que l'adhésion entre couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 18,9 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

10 Exemple 2 : (FIGURE 1)

2 -1. Décoration d'un substrat par plaxage à chaud d'un stratifié décoré

Le film a la même composition que dans l'exemple 1. On l'applique par plaxage à chaud à une température comprise entre 130 et 150 °C pendant 3 à 5 min sur une pièce de composite de bois latté avec liant phénolique.

15 2 -2. Evaluation résistance à l'arrachage

On effectue un test de pelage, identique à celui de l'exemple 1, et on obtient une valeur d'arrachage d'une couche de bois de l'ordre de 12,5 N/mm.

Exemple 3 : (FIGURE 1)

20 3 - 1. Fabrication d'un article moulé avec un stratifié de décoration

Le film mis en oeuvre est un film décoré du même type que celui de l'exemple 1 à l'exception de la couche C₂ qui comporte 5 parties en poids de mélanges maitres de colorants métallisés imitation peinture (Gris iceberg Réf CLARIANT 71 39 546 *A) en lieu et place des 5 parties en poids de mélange maitre NEOSAR de la Société CLARIANT.

On découpe dans ce film décoré des plaques rectangulaires carrées de 200 mm x 50 mm. Ces plaques décorées sont ensuite positionnées en plan d'un moule de règle de 180 mm x 30 mm, comportant sur sa face extérieure une inscription en relief et une en creux. On injecte, alors du polypropylène APPRYL 3050MNI.

30 Le polypropylène APPRYL (homopolymère) présente les caractéristiques suivantes :

- densité	0,095
- indice de fluidité à l'état fondu (Melt Flox Index)	5
- module de flexion à l'équilibre à 23 °C - 50 HR (Norme ISO 178)	1 400 Pa
35 - température de déformation à chaud (HDT)	96° C
- point de fusion (ASTM D789)	163° C

Les conditions opératoires de l'injection sont les suivantes :

- température °C 210/230/245
- seuil en nappe de 0,5 x 0,3 mm d'épaisseur.

3 - 2. Evaluation de la conservation des couleurs de la décoration des plaques carrées avant et après assemblage du stratifié sur le substrat

Le colorimètre de contrôle utilisé est le : MINOLTA COLOR READER CR10.

Les paramètres mesurés sont le LAB : L = clareté, a = rouge→vert et b = bleu→jaune.

Les variations du LAB avant et après moulage sont les suivantes :

$\Delta L = 0,5$, $\Delta a = 0,2$ et $\Delta b = 0,1$.

- 10 Ces résultats font ressortir que les couleurs de la décoration obtenue par sublimation, sont particulièrement préservés. On observe pas de perte ni de dégradation de couleur significatif, induite par le traitement thermique de moulage.

Cela reflète bien les qualités particulières du stratifié selon l'invention.

15

3 - 3. Evaluation de la résistance à l'arrachage de l'article moulé décoré obtenu en 3 - 1.

On effectue un test de pelage, tel que précédemment. On obtient des valeurs de l'ordre de 12,4 N/mm.

20 Exemples 4 - POLYCARBONATE (FIGURE 2)

4 - 1. Dans une machine de co-extrusion à plat munie de deux extrudeuses A et B on procède à la fabrication d'une feuille bi-couche comprenant

EXTRUDEUSE A :

Une sous-couche externe (100) en PA11 du type BESNOTL

- 25 Les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- extrudeuse A - polyamide (RILSAN) :
 - . diamètre extrudeuse 45 mm
 - . rapport longueur/diamètre 22/1
 - . température d'extrusion °C 210/230/240/240

30 EXTRUDEUSE B :

Une sous-couche (110) sur la Figure 2 à base de E/EA/AM du type LOTADER 3410 de ELF ATOCHEM ayant les caractéristiques suivantes :

- point de fusion..... 95°C
- teneur en comonomères 19 %
- 35 - point VICAT 63° C
- module de flexion 120° C

Conditions d'extrusion

- extrudeuse B - :

	. diamètre extrudeuse	45 mm
	. rapport longueur/diamètre	24/1
5	. température d'extrusion °C	180/190/210/220

L'entrefer de la filière est fixé à 3 mm, l'écartement des calandres est de 2,5 mm. La température de la filière est de 250 à 260 °C.

Les températures des rouleaux de calandrage sont de :

	. rouleau supérieur	70° C
10	. rouleau médian	45° C
	. rouleau inférieur	50° C

Au sortir de la filière on obtient une feuille bi-couche de 0,2 mm d'épaisseur

(100) = 0,1 et (110) = 0,1.

4 - 2. Dans une machine d'extrusion monocouche plate, extrusion d'une feuille de 0,5 mm en POLYCARBONATE de type MAKROLON 3100 de la Société BAYER

A la sortie d'extrusion, on procède au plaxage à chaud de la couche obtenue en 4 - 1. sur la feuille obtenue en (4 - 2). On obtient une feuille C₁ tri-couche de 0,7 mm d'épaisseur comprenant une couche (100) sur Figure 2 de RILSAN BESNOTL (épaisseur : 0,1 mm) une couche (110) sur Figure 2 de LOTADER 3410 (épaisseur = 0,1 mm) et une couche (120) sur Figure 2 de MAKROLON 3100 (épaisseur 0,5 mm).

4 - 3. Co-extrusion d'une monocouche C₂ E/EA/AM de type LOTADER 3410 + colorant NEOSAR.

En sortie d'extrudeuse, on procède au plaxage d'une couche C₃ en composite fibreux non tissé de type DEXTER AOD68 (épaisseur 0,25 mm).

Cette couche C₃ émerge sur une épaisseur de 0,04 à 0,07 mm.

4 - 4. Décoration de la feuille tri-couche C₁ obtenue en 4 - 2.

La décoration est réalisée comme décrit à l'exemple 1 - 3. sur la face intérieure de la sous-couche (120) en polycarbonate.

4 - 5. Fixation de la couche C₁ obtenue en 4 - 2. sur le bicouche C₂/C₃ obtenu en 4.3. et évaluation

Cette opération de fixation s'effectue comme décrit supra en 1.4.

On obtient ainsi un stratifié décoré interne se composant de :

	- 0,1 mm de RILSAN BESNOTL (100)] (C ₁)
35	- 0,1 mm de LOTADER 3410 (110)	
	- 0,5 mm de MAKROLON 3110 décoré (120)	
	- 0,25 mm de LOTADER 3410 blanc + DEXTER AOD68 (C ₂ /C ₃)	

4 - 6. Fixation du stratifié (C₁/C₂/C₃) décoré sur un substrat et évaluation

- On réalise, par pressage à chaud entre des températures de 130 °C à 150 °C pendant 3 à 5 min, un assemblage sur une structure époxy ou polyester renforcée fibre de verre. On vérifie que l'adhésion entre couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 12,8 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

EXEMPLE 5 - PETG**5 - 1.**

- 10 Dans une machine de coextrusion à plat munie de deux extrudeuses A et B, on procède à la fabrication d'une feuille bi-couche [sous-couche (210) et (22) sur la Figure 3].

La méthodologie et les matériaux sont les mêmes que ceux décrits supra en 4 - 1. à la différence près que la sous-couche (220) de l'extrudeuse A est interne, tandis que la sous-couche (210) de l'extrudeuse B est intermédiaire au sein de la couche externe C₁.

- 15 **5 - 2. Dans une machine d'extrusion monocouche plate, extrusion d'une feuille de 0,5 mm en PETG co-polyester du type KODAR commercialisé par EASTMAN KODAK**

A la sortie d'extrusion, on procède au flammage oxydant de la face intérieure de la sous-couche (200) en PETG à plaxer sur le bicouche 210/220 selon 5 - 1.

- 20 **5 - 3. Co-extrusion d'une monocouche C₂ E/EA/AM de type LOTADER 3410 + colorant NEOSAR.**

En sortie d'extrudeuse, on procède au plaxage d'une couche C₃ en composite fibreux non tissé de type DEXTER AOD68 (épaisseur 0,25 mm).

Cette couche C₃ émerge sur une épaisseur de 0,04 à 0,07 mm.

- 25 **5 - 4. Décoration de la sous-couche (220) du sous-ensemble 210/220 obtenu en 5- 1. et assemblage du sous-ensemble 210/220 décoré avec la sous-couche 200 flammée sur sa face intérieure selon 5 - 2.**

La décoration de la face intérieure de la sous-couche (220) s'opère simultanément au plaxage de la sous-couche (200) en PETG flammée sur la sous-couche (210).

- 30 Cette décoration est réalisée comme décrit à l'exemple 1 -3., sur la face intérieure de la sous-couche (220) en PA11 (RILSAN BESNO TL).

On obtient une feuille tri-couche de

- 0,5 mm PETG
- 0,1 LOTADER 3410
- 35 - 0,1 BESNOTL décoré

5 - 5. Fixation de la couche C_1 obtenue en 5 -4. sur le bicouche C_2/C_3 btenu en 5 -3. et évaluation

Cette opération de fixation s'effectue comme décrit en 1 - 4.

On obtient ainsi un stratifié décoré interne se composant de

- | | | |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5 | <ul style="list-style-type: none"> - 0,5 mm PETG KODAR (200) - 0,1 mm LOTADER 3410 (210) - 0,1 mm RILSAN BESNOTIL décoré (220) - 0,25 mm LOTADER 3410 blanc + D68 | <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">}</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">(C₁)</div> </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-top: 10px;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">}</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">(C₂/C₃)</div> </div> |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

5 - 6. Fixation du stratifié décoré sur un substrat et évaluation

- 10 On réalise, par pressage à chaud entre des températures de 130 °C à 150 °C pendant 3 à 5 min, un assemblage sur une structure époxy ou polyester renforcée fibre de verre. On vérifie que l'adhésion entre couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 11,4 N/mm, par délaminage
- 15 PA11/PP-C.

EXEMPLE 6 : FILM BARRIERE (FIGURE 4)

6 - 1. Extrusion de la feuille monocouche transparente C_1 .

On procède comme décrit en 1 - 1. avec les mêmes matériaux

6 - 2. Fabrication du sous-ensemble 300/ C_{2b} / C_3 formant C_2/C_3

- 20 Extrusion d'une bi-couche formant C_2 et constitué par :
- une sous-couche (300) en PPC ayant 0,15 mm d'épaisseur et de couleur blanche ;
 - une sous-couche C_{2b} en RILSAN BESNOTIL d'épaisseur = 0,15 mm
- En sortie d'extrudeuse, on procède au plaxage d'une couche C_3 en composite fibreux non tissé de type DEXTER AOD 68 (épaisseur 0,25 mm).
- 25 Cette couche émerge sur une épaisseur variant de 0,03 mm à 0,07 mm.

6 - 3. Décoration de la feuille C_1 obtenue en 6.1.

La décoration de cette feuille C_1 en PA11 + PASA s'effectue sur la face intérieure de celle-ci comme décrit en 1-3.

6 - 4 Fixation 6 -1. sur 6 -2. et évaluation

- 30 On réalise par pressage à chaud entre des températures de 140 et 160° C et pendant 1 à 3 minutes la feuille C_1 décorée en interne et la feuille C_2 sur la partie OREVAC PPC. On obtient ainsi un stratifié C_1 décoré intérieur et C_2 avec un décor protégé par la couche C_1 de 0,6 mm.
- 35 On vérifie que l'adhésion entre les deux couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 13,4 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

On obtient ainsi un stratifié décoré interne se composant de

- | | | | |
|---|-----------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| | - 0,6 mm | Mélange RILSAN + PASA transparent décoré face interne (C ₁) | |
| | - 0,1 mm | PPC blanc |](C ₂ /C ₃) |
| 5 | - 0,25 mm | RILSAN BESNOTL blanc + D68 | |

6 - 5. Fixation du stratifié décoré sur un substrat et évaluation

- On réalise, par pressage à chaud entre des températures de 130 °C à 150 °C pendant 3 à 5 min, un assemblage sur une structure époxy ou polyester renforcée fibre de verre. On vérifie que l'adhésion entre couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur
- 10 des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 17,6 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

REVENDEICATIONS :

1 - Stratifié, notamment de décoration d'un substrat, caractérisé :

- en ce qu'il comprend au moins trois couches, respectivement externe C_1 , intermédiaire C_2 et interne C_3 , par référence au substrat auquel ledit stratifié est destiné à être associé,
- et en ce que :
 - * C_1 comporte au moins un (co)polymère, est sensiblement transparente et possède une épaisseur supérieure ou égale à 300 μm , de préférence à 400 μm et plus préférentiellement encore comprise entre 500 et 2000 μm ,
 - * C_2 comporte au moins un (co)polymère choisi parmi les (co)polyoléfines modifiées ou non et leurs mélanges ;
 - * et C_3 comprend au moins un matériau fibreux non tissé.

2 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche C_1 transparente est formée par au moins un feuil réalisé à partir d'un matériau M_1 choisi dans la liste suivante :

(co)polyamides amorphes, (co)polyamides semi-aromatiques, (co)polyamides 6/12 amorphes ou non (co)polyamides PA11 et PA12, polycarbonates, polyoléfines téréphtalates -de préférence polyéthylènes téréphtalates-, polyoléfines téréphtalates - de préférence polyéthylènes téréphtalates - amorphes, polyoléfines téréphtalates - de préférence polyéthylènes téréphtalates - glycol, les alliages et/ou les mélanges des susdits (co)polymères.

3 - Stratifié selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'au moins l'un des matériaux constitutifs de C_1 est formée par au moins un alliage :

- d'un (co)PA amorphe ou non choisi parmi les composés suivants : PA6 ; PA 11 ; PA 12 ; PA 4,6 ; PA 6,9 ; PA 6,10 ; PA 6,12 ; PA 10,12 ; PA 12,12 ; PA MXD,6 ; PA 6/PA12 ; PA 11/NHAU,BACM6 ; PA BACM,10 ; PA BACM,12 ; PA BMACM,12 ; PA 6/6,6 ; et leurs mélanges, le PA 11 et/ou 12 étant préféré ;
- d'un PA aromatique et/ou semi-aromatique est sélectionné parmi les (co)PA suivants : PA 6/6T ; PA 6,6/6,T ; PA 6,T/6,I ; PA 6/6,T/6,I ; PA 11/6,T ; PA 12/6,T ; PASA et leurs mélanges, le PASA étant préféré ;

ledit alliage comprenant éventuellement, en outre, au moins un agent de liaison.

4 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche C_2 est formée par un ou plusieurs feuil, réalisé à partir d'un matériau M_2 choisi dans la liste suivante :

- 5

10

 - terpolymères oléfiniques, blocs ou statistiques, de préférence statistiques, les monomères constitutifs desdits terpolymères étant choisis, de préférence, parmi les mono- et/ou les dioléfiniques ; les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono- et dicarboxyliques insaturés, leurs esters et leurs sels, les anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés ou non et, plus préférentiellement encore, parmi les monomères suivants : éthylène, propylène, butène, pentène, hexène, heptène, octène, acétate de vinyle, (méth)acrylate d'alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₆, acide (meth)acrylique, anhydride maléique et leurs mélanges, lesdits monomères pouvant, éventuellement, être modifiés, de préférence par des restes d'anhydride maléique.
 - 15

 - homo ou copolymères oléfiniques dont les monomères sont sélectionnés dans la liste suivante : éthylène, propylène, butène, pentène, hexène, heptène, octène et leurs mélanges ; lesdits homo ou copolymères pouvant éventuellement être modifiés par des groupements carboxyliques issus, de préférence, d'anhydride maléique ;
 - 20

 - les homo ou copolymères d'éthylène et/ou de propylène modifiés anhydride maléique étant particulièrement préférés ;
 - ionomères de préférence de type polyoléfine, avantageusement polyéthylène, greffée par des sels inorganiques ;
 - les mélanges et/ou les alliages des susdits (co)polymères.
- 5 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
- 25 qu'il comprend une couche interne C₃ destinée à être en contact avec le substrat et formée par un ou plusieurs feuillets en matériau M₃ fibreux composite non-tissé, comportant des fibres incluses dans une matrice polymère, lesdites fibres étant, de préférence, en polymère et, plus préférentiellement encore, en cellulose modifiée ou non, et le polymère constitutif de la matrice étant, de préférence, sélectionné parmi les
- 30 (co)polymères synthétiques et, plus préférentiellement encore, parmi les (co)polyesters et/ou les (co)polyoléfiniques.
- 6 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les couches C₂ et C₃ s'interpénètrent sur une épaisseur donnée représentant plus de 50 % de préférence plus de 60 % et plus préférentiellement encore entre 70 et 90 % de
- 35 l'épaisseur totale de C₃, de manière à former une couche hybride C₂₃,
et en ce que la partie émergente de C₃ a une épaisseur d'au moins 30 µm, de préférence d'au moins 40 µm, et plus préférentiellement encore comprise entre 40 et 70 µm.

7 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le feuil, à partir duquel C₃ est obtenu, présente une face riche en fibres et l'autre face riche en matrice, cette dernière étant celle qui est mise en contact avec C₂ avant l'interpénétration entre C₂ et C₃.

5 8 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche C₁ comporte en son sein une décoration (D) faite d'encre et en ce que l'essentiel de ces encres de décoration est plus proche de la face interne de C₁ que de sa face externe.

10 9 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un feuil de contraste appartenant à l'une des couches C₁ à C₃, de préférence à C₂, et comprenant au moins un pigment de contraste.

15 10 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que C₁ est constitué par un bicouche comprenant deux sous-couches C₁₁ et C₁₂ en matériau M₁, C₁₁ étant de préférence en (co)polyamide et C₁₂ étant de préférence en alliage ou mélange de (co)polyamide aliphatique et de (co)polyamide semi-aromatique.

11 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que C₁ comprend au moins un feuil (120) transparent en matériau M₁, de préférence en polycarbonate, revêtu d'au moins un revêtement transparent de protection formé :

20 * d'au moins un film inférieur (110) destiné à être en contact avec la face supérieure du feuil (120) en polycarbonate et choisi parmi les mêmes matériaux M₂ que ceux constitutifs de C₂,

 * et d'au moins un film supérieur (100) en (co)polyamide(s), avantageusement sélectionné parmi les matériaux M₁ en PA selon la revendication 2 et/ou les (co)polyamide(s) M₁ aliphatiques suivants :

25 PA6 ; PA 11 ; PA 12 ; PA 4,6 ; PA 6,9 ; PA 6,10 ; PA 6,12 ; PA 10,12 ; PA 12,12 ; PA MXD,6 ; PA 6/PA12 ; PA 11/NHAU,BACM6 ; PA BACM,10 ; PA BACM,12 ; PA BMACM,12 ; PA 6/6,6 ; et leurs mélanges, le PA 11 et/ou 12 étant préféré ;

30 12 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que C₁ comprend au moins un feuil (200) en matériau M₂, de préférence en polyoléfine téréphtalate, ledit feuil étant assemblé par sa face inférieure aux couches C₂, C₂₃, C₃, au moyen d'un stratifié de liaison comportant :

 → au moins un film supérieur (210) transparent d'adhésion réalisé à partir d'un matériau M₃ tel que défini dans la revendication 4,

35 → et au moins un film inférieur (220) transparent réalisé à partir d'un matériau M₁ tel que défini dans la revendication 2, et M₁' tel que défini dans la revendication 11.

13 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que C_2 est formé :

- par au moins un feuil (300) réalisé en matériau M_2 selon la revendication 4
- et au moins un feuil barrière C_{2b} réalisé, de préférence, en matériau M_{2b} répondant à la même définition que celles données pour M_1 dans la revendication 2 et pour $M_{1'}$ dans la revendication 10, M_{2b} pouvant également être choisi parmi les (co)polymères d'éthylène/alcoolavinylique EVOH, les polycarbonates.

14 - Procédé de fabrication d'articles incorporant le stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- à produire et/ou à mettre en oeuvre les couches C_1 à C_3 isolément,
- à assembler C_2 et C_3 par pressage à chaud en veillant à ce qu'elles s'interpénètrent comme prescrit dans la revendication 6,
- puis à solidariser le sous-ensemble C_2/C_3 à C_1 par pressage à chaud, thermo-adhésion, collage ou soudage.

15 - Procédé de fabrication d'articles incorporant le stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à mettre en oeuvre, à titre d'éléments de construction destinés à être assemblés entre eux et avec le substrat, les différentes couches constituant le stratifié, prises isolément ou pré-assemblées,
- et à avoir recours, pour l'assemblage, à au moins l'une des techniques suivantes : extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage, thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur)moulage.

16 - Procédé de décoration d'un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement, à orner le stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 d'une décoration et à fixer le stratifié ainsi orné sur un substrat.

17 - Procédé de décoration d'un substrat, à l'aide d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :

- l'on fixe, tout d'abord, au substrat les couches C_2 et C_3 , la liaison intime entre ces deux couches étant ou non préalablement effectuée,
- et l'on solidarise ensuite la couche C_1 , décorée ou non, à la couche C_2 .
- et le cas échéant on décore C_1 .

18 - Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que la décoration est réalisée par la technique d'impression par transfert d'encres sublimables.

19 - Substrat comprenant au moins un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20 - Utilisation d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, notamment pour la décoration et/ou le renfort et/ou la protection de substrats, de préférence selon la technique d'impression par transfert d'encre sublimables.

5

10

15

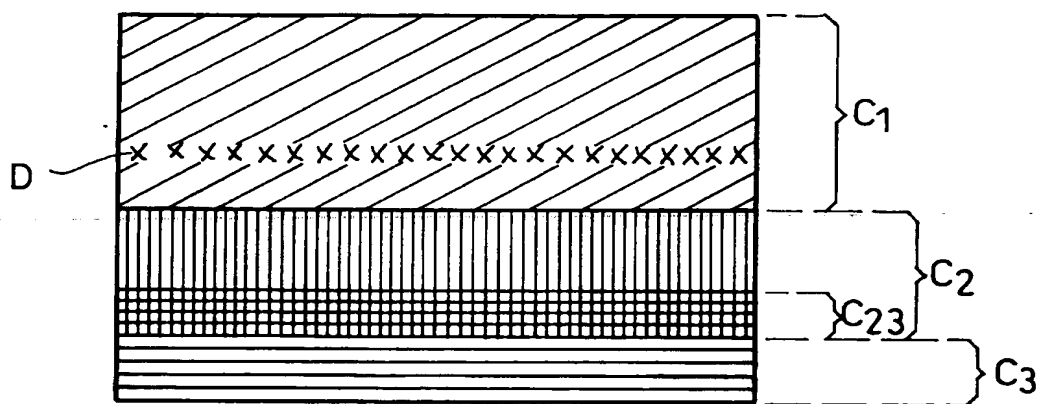
20

25

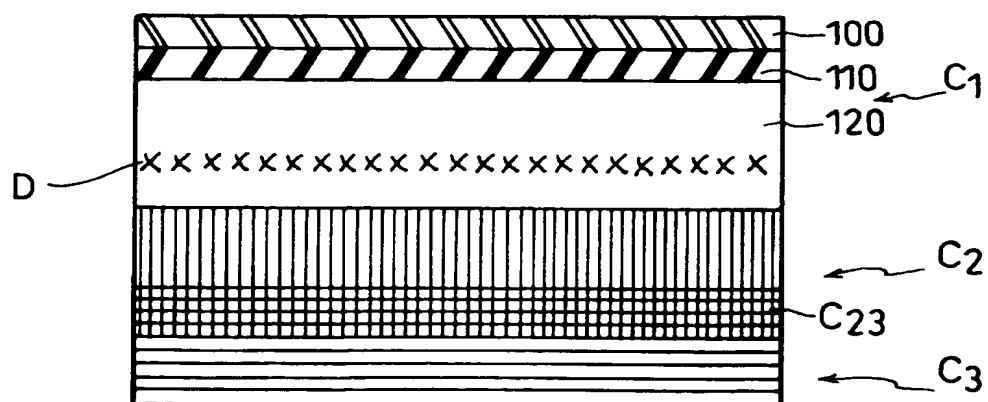
30

35

1 / 2

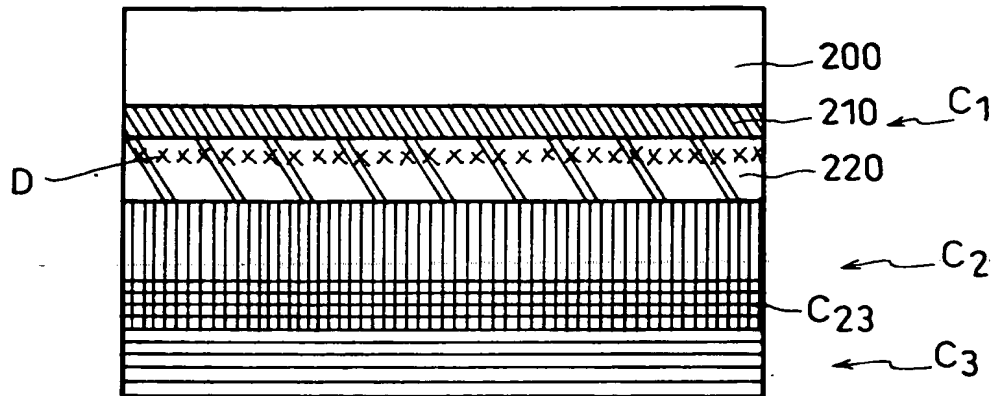


FIG_1

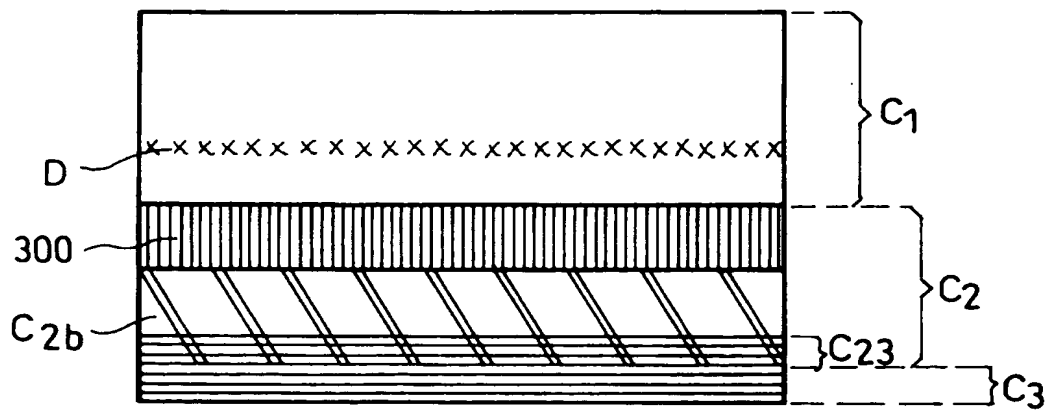


FIG_2

2/2



FIG_3



FIG_4

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 595 706 (ATOCHER ELF SA) 4 Mai 1994 * colonne 4, ligne 25 - ligne 29; revendications; exemples * * colonne 11, ligne 12 - colonne 13, ligne 21 *	1,2,4,5, 9,14-20
Y	* colonne 14, ligne 23 - ligne 27 * ---	3
X	EP-A-0 456 965 (SALOMON SA) 21 Novembre 1991 * le document en entier * ---	1,2,4,5, 15,16, 18-20
Y	EP-A-0 628 602 (ATOCHER ELF SA) 14 Décembre 1994 * revendications 1,6-8,21 * ---	3
A	EP-A-0 558 009 (SALOMON SA) 1 Septembre 1993 * colonne 4, ligne 17 - ligne 44; figures 2,13-16 * * colonne 5, ligne 31 - colonne 6, ligne 4 * * colonne 7, ligne 23 - ligne 37 * ---	1,2,4,5, 14-17, 19,20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.6)
		B32B
D,A	FR-A-2 596 286 (ROSSIGNOL SA) 2 Octobre 1987 * page 2, ligne 12 - ligne 21; revendications; figures * * page 3, ligne 10 - ligne 12 * ---	1,2,9, 16,18-20
A	EP-A-0 606 556 (SALOMON SA) 20 Juillet 1994 * le document en entier * ---	1-20
		-/--
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 Juillet 1996		Pamies Oile, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un motif une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 461 453 (SALOMON SA) 18 Décembre 1991 * revendications * -----	1-20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.6)
Date d'achèvement de la recherche 25 Juillet 1996		Examinateur Pamies Oille, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		